

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/083562 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01B 35/04**,  
H01L 39/12, C04B 41/88, 35/58

**FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.**  
[DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, 80539 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/03952**

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. April 2002 (09.04.2002)

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHMIDT, Jürgen**  
[DE/DE]; Zwickauer Strasse 131, 01187 Dresden (DE).  
**GRIN, Yuri** [DE/DE]; Borsbergstrasse 1, 01309 Dresden  
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach  
860 820, 81635 München (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 17 877.8 10. April 2001 (10.04.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

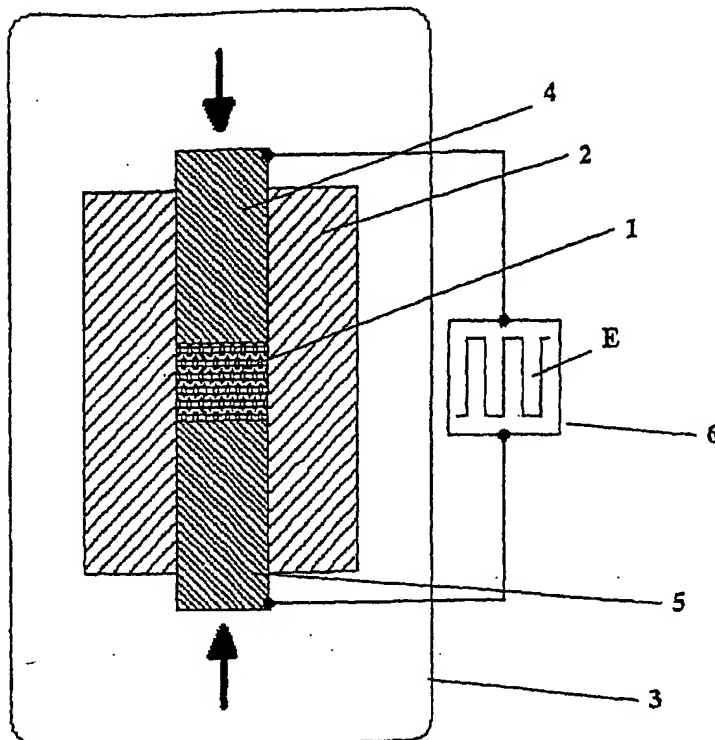
(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MAGNESIUM DIBORIDE AND MAGNESIUM DIBORIDE MOULDED BODIES  
MADE FROM MAGNESIUM HYDRIDE AND ELEMENTARY BORON BY PULSE-PLASMA-SYNTHESIS

(54) Bezeichnung: METHODE ZUR HERSTELLUNG VON MAGNESIUMDIBORID SOWIE VON MAGNESIUMDIBORID-  
FORMKÖRPERN AUS MAGNESIUMHYBRID UND ELEMENTAREM BOR MITTELS PULS-PLASMA-SYNTHESE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing magnesium diboride ( $MgB_2$ ) from magnesium hydride and compounds derived from magnesium diboride by replacing Mg with other metals or by replacing B with other non-metals. The invention also relates to the production of magnesium diboride moulded bodies.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Magnesiumdiborid ( $MgB_2$ ) aus Magnesiumhydrid sowie davon durch Austausch von Mg durch andere Metalle bzw. von B durch andere Nichtmetalle abgeleiteter Verbindungen sowie die Herstellung von Magnesiumdiborid-Formkörpern.

WO 02/083562 A1

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

- 2 -

hinaus kann Magnesiumdiborid in einer Festkörperreaktion in einer Inertgasatmosphäre, z.B. Argon, hergestellt werden. Bei den herkömmlichen Verfahren werden Mischungen aus Magnesium und Bor in fein verriebenem Zustand in Anwesenheit eines Schutzgases bei hohen  
5 Temperaturen zur Reaktion gebracht. Zur Herstellung von Formkörpern wird die Mischung dann vor oder während der Reaktion gepresst (vgl. z.B. V. Russel et al., Acta Cryst. 6 (1953), 870). Es ist aber auch möglich, Magnesiumdiborid durch Redoxreaktionen aus geeigneten Verbindungen herzustellen, beispielsweise aus einer Mischung aus Borcarbid und  
10 Magnesium (DE 1 229 505).

Eine Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Magnesiumdiborid und ähnlicher Verbindungen bereitzustellen.

15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)  $Mg_{1-x}Me_yB_{2-z}Ee_v$ , worin

Me = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Metallen, insbesondere den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen, Erdmetallen und Seltenerdmetallen,  
20

Ee = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Nichtmetallen, insbesondere den Nichtmetallen der Gruppen 13, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente,

x = 0 bis 0,5,

25 y = 0 bis 1,

z = 0 bis 1 und

v = 0 bis 1,

dadurch gekennzeichnet, dass man Magnesiumhydrid und gegebenenfalls Me-Hydrid oder/und Me mit Bor und gegebenenfalls mit Ee umsetzt.

30

Überraschenderweise kann durch die Verwendung von Magnesiumhydrid bei der Herstellung von Magnesiumdiborid eine deutliche Verbesserung des

- 3 -

Herstellungsverfahren und insbesondere eine höhere Reinheit der Endprodukte erhalten werden. Bei Verwendung von metallischem Magnesium, wie bei den Verfahren im Stand der Technik beschrieben, bildet sich auf dem Ausgangsmaterial, insbesondere falls Magnesiumpulver verwendet wird, eine Oxidschicht. Dies führt jedoch zur Einbringung von Sauerstoff und damit von Verunreinigungen in das gewünschte Produkt. Weiterhin ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung von Magnesiumhydrid im Gegensatz zu Verfahren unter Verwendung von metallischem Magnesium nicht erforderlich, das metallische Magnesium zu schmelzen, wodurch Verluste an Magnesium und damit Veränderungen in der gewünschten Stöchiometrie des Endprodukts ausgeschlossen werden können. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich somit um ein gut kontrollierbares Herstellungsverfahren, mit dem das gewünschte Produkt in hoher Reinheit und der gewünschten Stöchiometrie erhalten werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II)  $Mg_{1-x}M_xB_{2-z}E_z$ , eingesetzt, worin M die oben angegebenen Bedeutungen für Me und E die oben angegebenen Bedeutungen für Ee aufweisen kann. E kann dabei ein einzelnes Element sein oder eine Gruppierung von Elementen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren verwendet, um reines  $MgB_2$  aus  $MgH_2$  und B herzustellen, insbesondere  $MgB_2$ , welches einen Gehalt an Verunreinigungen von  $\leq 1$  Gew. %, bevorzugt  $\leq 0,1$  Gew. %, mehr bevorzugt 0,01 Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht von  $MgB_2$  enthält. Insbesondere ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, ein Sauerstoff-freies oder praktisch Sauerstoff-freies  $MgB_2$  mit einem Gehalt an Sauerstoff  $\leq 0,1$  Gew. %, mehr bevorzugt  $\leq 0,01$  Gew. % und am meisten bevorzugt  $\leq 0,001$  Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesiumdiborids herzustellen.

- 4 -

Es ist aber auch möglich, intermetallische Verbindungen zu erhalten, in dem ein Teil des Magnesium durch ein oder mehrere andere Metalle, insbesondere ausgewählt aus den Alkalimetallen, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium oder Rubidium, den Erdalkalimetallen, beispielsweise Beryllium, Kalzium, Strontium oder Barium, den Übergangsmetallen, den Erdmetallen, insbesondere Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan und den Seltenerdmetallen. Das Element Me bzw. das Element M kann an die Verbindung eingebracht werden, in dem man dem Ausgangsgemisch aus Magnesiumhydrid und Bor ein Hydrid des Metalls Me bzw. M oder/und elementares Me oder/und M zumischt. Die gewünschte Stöchiometrie des Endprodukts wird auf einfache Weise durch Einstellen der Stöchiometrie in den Ausgangsmaterialien erzielt.

Weiterhin ist es möglich, einen Teil des Bors in der Verbindung der Formel (I) durch ein anderes Nichtmetall, insbesondere durch Nichtmetalle der Gruppen 13, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente (die Bezeichnung erfolgt nach neuer IUPAC-Nomenklatur) zu ersetzen, insbesondere durch p-Elemente. Beispiele für Ee sind Si, P und As.

x beträgt bevorzugt 0 (in diesem Fall enthält die Verbindung der Formel (I) kein weiteres Metall neben Magnesium), kann aber auch mindestens 0,01, mehr bevorzugt mindestens 0,1 und bis zu 0,5, mehr bevorzugt bis zu 0,2 betragen. z beträgt bevorzugt 0 (in diesem Fall ist in der Verbindung der Formel (I) kein weiteres Nichtmetall neben Bor enthalten), kann aber auch mindestens 0,01, mehr bevorzugt mindestens 0,1 und bis 1, mehr bevorzugt bis zu 0,5 und am meisten bevorzugt bis zu 0,3 betragen. Neben der Herstellung von intermetallischen Verbindungen oder Hybridmaterialien ist es erfindungsgemäß aber auch möglich, "dotiertes" Magnesiumdiborid herzustellen, als Magnesiumdiborid, welches einen geringen Anteil an anderen Metallen oder/und Nichtmetallen, beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 5 mol%, mehr bevorzugt von 0,1 bis 3 mol% an Me oder/und Ee aufweist.

- 5 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)  $Mg_{1-x}Me_yB_{2-z}Ee_v$ ,  
worin

- 5           Me    =    ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Metallen,  
              insbesondere den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen,  
              Übergangsmetallen, Erdmetallen und Seltenerdmetallen,  
              Ee    =    ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Nichtmetallen,  
              insbesondere den Nichtmetallen der Gruppen 13, 14 und 15  
              des Periodensystems der Elemente,  
10        x     =    0 bis 0,5,  
              y     =    0 bis 1,  
              z     =    0 bis 1 und  
              v     =    0 bis 1,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mg-haltige Verbindung und  
15       gegebenenfalls eine Me-haltige Verbindung mit einer B-haltigen Verbindung  
und gegebenenfalls einer Ee-haltigen Verbindung mittels Puls-Plasma-  
Synthese umsetzt. Bevorzugt wird mit der Puls-Plasma-Synthese eine  
Verbindung der Formel (II)  $Mg_{1-x}M_xB_{2-z}E_z$  hergestellt.

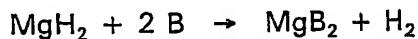
20       Die Plasma-Puls-Synthese ist ein Verfahren, welches es erlaubt, ein  
Pulvergemisch umfassend mindestens eine magnesiumhaltige und  
mindestens eine borhaltige Verbindung zu Magnesiumdiborid umzusetzen.  
Dazu wird das Pulvergemisch in die Vertiefung einer Pressmatritze,  
beispielsweise einer zylindrischen Graphit- oder Hartmetallpressmatritze,  
25       gefüllt und zwischen zwei Stempeln aus gleichem Material gepresst. Die  
Synthese und Herstellung kann dabei unter verschiedenen Gesamtdrücken,  
bevorzugt zwischen  $1 \times 10^{-2}$  Pa und  $5 \times 10^5$  Pa, bevorzugt bis zu  $2 \times 10^5$   
Pa, erfolgen. Nach Befüllen mit dem Pulvergemisch wird das  
Presswerkzeug in die gewünschte Reaktionsatmosphäre, beispielsweise  
30       Vakuum oder ein übliches Schutzgas, wie etwa Argon oder Stickstoff  
gebracht. Zwischen beiden Stempeln wird ein gepulster Strom angelegt,  
um Funken innerhalb des Pulvers zwischen den Partikeloberflächen zu

- 6 -

erzeugen. Der gepulste Strom weist üblicherweise ein Stärke von mindestens 1 A, mehr bevorzugt von mindestens 100 A und bis zu 2000 A, mehr bevorzugt bis zu 1000 A auf. Die Spannung beträgt dabei bevorzugt 0,5-300 V, insbesondere 1-25 Volt. Die Funken und die durch den Stromfluss entstehende Joule'sche Wärme erhitzen den Pressling und die Matritze. Die Funken entstehen in der Nähe von Oberflächenkontaktpunkten der einzelnen Pulverpartikel und an Korngrenzen innerhalb einzelner Partikel. Durch dieses lokale Auftreten von hohen Temperaturen kommt es zu einer Entfernung von adsorbierten Gasen, zu einer Zerstörung von passivierenden Oberflächenschichten (z.B. oberflächlichen Oxidschichten) und begünstigt durch den Druck auf das Presswerkzeug zu einem Verschweißen an diesen Punkten. Dies führt zu einer erheblichen Beschleunigung des Sintervorgangs und zu einer hohen Dichte des Sinterkörpers.

15

Oberhalb der Reaktionstemperatur kommt es zu einer Umsetzung von Magnesiumhydrid und Bor zu Magnesiumdiborid. Die Umsetzung folgt der Bruttogleichung:



20

Der entstehende Wasserstoff entweicht kontinuierlich aus dem Presswerkzeug. Das entstehende Produkt ist ohne erkennbare Risse dicht gesintert.

25

Überraschenderweise wurde bei der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass das Puls-Plasma-Verfahren, welches auch Spark-Plasma-Prozess oder Spark-Plasma-Sintering genannt wird und üblicherweise zum Sintern und Verdichten von Materialien eingesetzt wird, herangezogen werden kann, um Magnesiumdiborid aus pulverförmigen Ausgangsmaterialien herzustellen. Der Spark-Plasma-Prozess ist beispielsweise beschrieben im US-Patent Nr. 3,241,956, US-Patent Nr. 3,250,982, WO00/58235, EP

30



- 7 -

104 31 49, EP 104 08 86, JP 1025 1057, JP 1205 1070, JP 1019 4859,  
JP 5001 304, JP 6287 076 und JP 7216 409.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den bekannten  
5 Synthesemethoden von Magnesiumdiborid und anderen üblichen  
metallurgischen Verfahren zur Herstellung von gesinterten Formkörpern,  
wie z.B. Heißpressen oder heißisostatischem Pressen, sind insbesondere:  
folgende:

- 10 - Es können sowohl die Synthese des Werkstoffs (Magnesiumdiborid)  
als auch die pulvermetallurgische Herstellung von Formkörpern in  
einem einzigen Schritt zusammengefaßt werden.
- Die Ausbildung von gewünschten Gefügeeigenschaften kann durch  
15 die Teilchengröße der eingesetzten Pulver sowie durch Variation der  
Syntheseparameter, insbesondere Temperatur, Druck und Zeit auf  
einfache Weise eingestellt werden.
- Die Arbeitstemperatur kann im Rahmen der Puls-Plasma-Synthese  
20 niedrig, insbesondere <900 °C gehalten werden. Dies hat den  
Vorteil, dass es während des Prozesses nur zu minimalen oder  
keinen Verlusten an Magnesium kommt und so die  
Zusammensetzung der Probe auf einfache Weise durch Einstellen der  
Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien kontrolliert werden  
25 kann.
- Es kann ohne Bindemittel und Sinterhilfsmittel gearbeitet werden, so  
dass keine unerwünschte Verunreinigung mit Fremdstoffen auftritt.
- 30 - Die Puls-Plasma-Synthese bewirkt im Produkt eine sehr hohe  
Verdichtung des gesinterten Formkörpers innerhalb sehr kurzer  
Herstellungszeiten. Hohe Dichten erlauben aber hohe Werte für die

- 8 -

kritische Stromstärke in einem Supraleiter, oberhalb der die Supraleitung abnimmt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das  
5 erfindungsgemäße Verfahren mittels der Puls-Plasma-Synthese unter Verwendung von Magnesiumhydrid oder/und elementarem Magnesium, am meisten bevorzugt unter Verwendung von Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ ) als Ausgangsmaterial durchgeführt. Bei der Verwendung von Magnesiumhydrid kann die Verunreinigung durch Sauerstoff auf der Oberfläche der  
10 Ausgangsmaterialien, wie sie beispielsweise bei Einsatz von metallischem Magnesium auftreten kann, vollständig vermieden werden.

Weiterhin wurde festgestellt, dass eine gewünschte Zusammensetzung durch einfaches Zusammenmischen von Ausgangsmaterialien in der  
15 gewünschten Stöchiometrie gebildet werden kann. Bei der chemischen Umsetzung der Ausgangsstoffe mittels Puls-Plasma-Synthese werden dann die gewünschten Phasen erhalten.

Als besonders vorteilhafte Verfahrensparameter zur Durchführung der Puls-  
20 Plasma-Synthese bei der Herstellung von Magnesiumdiborid oder davon durch teilweises Ersetzen des Magnesium oder/und teilweises Ersetzen des Bors erhaltenen Hybridmaterialien haben sich Pulse mit einer Stromstärke von  $> 10 \text{ A}$ , mehr bevorzugt  $> 100 \text{ A}$ , mehr bevorzugt  $> 200 \text{ A}$  und bis zu  $2000 \text{ A}$ , mehr bevorzugt bis zu  $1000 \text{ A}$  erwiesen. Die  
25 maximale Spannung der Pulse beträgt bevorzugt  $1\text{-}300$ , mehr bevorzugt  $1,5\text{-}5 \text{ V}$ . Besonders bevorzugt wird Gleichstrom angelegt, wodurch es zu einer Diffusion und damit zu einer großen Homogenität des erhaltenen Materials kommt.

30 Die Pulsdauer der Strompulse beträgt bevorzugt  $1 \text{ ms}$  bis  $10 \text{ ms}$ , mehr bevorzugt  $2\text{-}5 \text{ ms}$ . Es ist aber auch möglich, längere oder kürzere Pulse anzulegen. Insbesondere ist es möglich, die Dauer zwischen den Pulsen

beliebig einzustellen, beispielsweise zwischen 1 und 100 ms, mehr bevorzugt zwischen 2 und 10 ms. Durch das gepulste Anlegen des Stroms kann eine niedrige mittlere Verfahrenstemperatur, beispielsweise  $\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mehr bevorzugt  $\leq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingehalten werden, bei der ein Verdampfen von Magnesium vermieden wird, während gleichzeitig durch lokal auftretende hohe Temperaturen die Reaktionstemperatur zur Umsetzung der Ausgangsmaterialien zum gewünschten Produkt, insbesondere einer Magnesiumdiboridphase, erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere unter Verwendung der Puls-Plasma-Synthese, wird bevorzugt in einer Atmosphäre durchgeführt, in der die Bildung von unerwünschten Verunreinigungen ausgeschlossen wird. Bevorzugt wird das Verfahren unter Vakuum oder in einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise einer Edelgasatmosphäre und insbesondere unter Neon, Argon oder Stickstoff durchgeführt. Das Schutzgas kann unter erhöhtem Druck, beispielsweise einem Überdruck von bis zu 5 bar gestellt werden, um einem Abdampfen gewünschter Bestandteile, beispielsweise einem Abdampfen von Magnesium, weiter entgegen zu wirken.

Gasförmige Stoffe, beispielsweise während der Umsetzung gebildeter Wasserstoff sowie gegebenenfalls an den Oberflächen der Ausgangsmaterialien adsorbierte Gase, entweichen während der Reaktion kontinuierlich und können somit ohne Weiteres entfernt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Magnesiumdiborid oder davon abgeleitete Materialien der Formel (I) als Pulver, insbesondere als Pulver mit hoher Reinheit und geringer Verunreinigung an unerwünschten Elementen, wie beispielsweise Sauerstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff, zu erhalten.

- 10 -

Besonders bevorzugt ist es jedoch, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, insbesondere mittels Puls-Plasma-Synthese, einen Formkörper bestehend aus einer Verbindung der Formel (I) herzustellen. Unter Verwendung der Puls-Plasma-Synthese können die zwei Schritte chemische Umsetzung und Verdichtung in einem einzigen Verfahrensschritt durchgeführt werden.

Darüber hinaus kann eine kontrollierte und konstante Zusammensetzung einer Verbindung der Formel (I) über den gesamten Formkörper bzw. Pressling erhalten werden. Der erfindungsgemäße Formkörper weist bevorzugt eine Größe von mindestens 0,1 mm, mehr bevorzugt mindestens 1 mm und besonders bevorzugt mindestens 5 mm in mindestens einer, bevorzugt in jeder Dimension auf. Es ist aber auch möglich, Formkörper herzustellen, die in einer Dimension eine Größe von mindestens 20 mm, mehr bevorzugt mindestens 50 mm aufweisen.

Neben der direkten Herstellung von Formkörpern in einem Schritt mittels der Puls-Plasma-Synthese ist es auch möglich, eine zunächst durch Umsetzung von Magnesiumhydrid erhaltene pulverförmige Verbindung der Formel (I) nachträglich durch bekannte Sinterverfahren oder metallurgische Verfahren zu verdichten, beispielsweise durch Heißpressen oder heißisostatisches Pressen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper können dichte Strukturen aufweisen, die  $\geq 50$  % der theoretischen Dichte, mehr bevorzugt  $\geq 80$  % der theoretischen Dichte und am meisten bevorzugt  $\geq 90$  % der theoretischen Dichte (pyknometrisch) aufweisen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, beispielsweise einen verringerten Druck, können auch poröse Strukturen und insbesondere mikroporöse Strukturen erhalten werden. Mikroporöse Strukturen werden mittels Puls-Plasma-Synthese, insbesondere bei einem Druck  $\leq 5$  bar hergestellt.

- 11 -

Während es, wie oben beschrieben, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich und bevorzugt ist, direkt Hybridmaterialien herzustellen, nämlich durch Zumischung entsprechender Me oder Ee enthaltender Ausgangsmaterialien zum Reaktionsgemisch, beispielsweise durch  
5 Zumischung von Kupfer zu Magnesiumhydrid und Bor, können Hybridmaterialien auch durch Infiltrieren der erfindungsgemäß herstellbaren porösen Formkörper mit Metallen oder/und Metalllegierungen erhalten werden. Beide Methoden können verwendet werden, um von Magnesiumdiborid abgeleitete Verbindungen der Formel (I) mit verbesserten  
10 Eigenschaften, insbesondere mit verbesserten Supraleitereigenschaften, zu bilden.

Weiterhin ist es durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren möglich, Verbindungen der Formel (I) und insbesondere Magnesiumdiborid  
15 als Einphasenmaterial herzustellen, welches eine hohe Homogenität und eine hohe Reinheit aufweist.

Der Erfindung betrifft deshalb weiterhin eine Verbindung der Formel (I)  
 $Mg_{1-x}Me_yB_{2-z}Ee_v$ , worin

20 Me = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Metallen, insbesondere den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen, Erdmetallen und Seltenerdmetallen,  
Ee = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Nichtmetallen, insbesondere den Nichtmetallen der Gruppen 13, 14 und 15  
25 des Periodensystems der Elemente,  
x = 0 bis 0,5,  
y = 0 bis 1,  
z = 0 bis 1 und  
v = 0 bis 1,

30 dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Sauerstoffgehalt von  $\leq 1$  Gew. %, insbesondere  $\leq 0,1$  Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung der Formel (I) aufweist. Durch die Wahl des Ausgangsmaterials

kann auch der Sauerstoffgehalt im Endprodukt gering gehalten werden, wobei durch die Gegenwart von Sauerstoff hervorgerufene Beeinträchtigungen der gewünschten Eigenschaften, insbesondere der Supraleitfähigkeit, ausgeräumt werden können. Bevorzugt ist  $x$  oder/und  $y$   $\geq 0$ .

Die Erfindung betrifft weiterhin einen Formkörper, der aus einer Verbindung der Formel (I) gebildet ist und neben der diskutierten Sauerstofffreiheit eine hohe Homogenität aufweist. Eine hohe Homogenität im Sinne der vorliegenden Erfindung liegt dann vor, wenn man einen Würfel mit einer Einheitskantenlänge betrachtet, aus diesem Würfel mit Einheitskantenlänge Teilwürfel mit einer Kantenlänge von 1:10 Einheitskantenlänge bildet und die Abweichung der Zusammensetzung der einzelnen Teilwürfel vom Mittel aller Teilwürfel  $\leq 30$  %, bevorzugt  $\leq 20$  % ist.

Die Formkörper werden bevorzugt in Form von Blöcken, Stäben oder Drähten hergestellt, um einen Einsatz als Supraleiter zu erleichtern. Insbesondere durch die Zumischung weiterer Metalle neben Magnesium bzw. weiterer Nichtmetalle neben Bor sowie durch die hohe Reinheit und die Einphasenstruktur zeigen die erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen der Formel (I) verbesserte supraleitende Eigenschaften.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

#### Figur 1

zeigt eine schematische Darstellung einer Puls-Plasma-Synthese Anlage. Eine Pulvermischung 1, beispielsweise bestehend aus Magnesiumhydrid und Bor, wird in die zylindrische Öffnung einer Pressmatritze aus Graphit oder Hartmetall 2 gefüllt, welche sich in einer Vakuum-/ Schutzgaskammer 3 befindet. Zwei Pressstempel 4 und 5 aus dem gleichen Material wie die Matritze 2 werden in diese durch die beiden gegenüber liegenden

- 13 -

Öffnungen hineingesteckt und so angeordnet, dass das Material 1 zwischen beiden Stirnseiten der Stempel gepresst werden kann, wenn diese mit einer Presse (nicht abgebildet) verbunden werden. An den freien Enden der Stempel kann ein gepulster elektrischer Strom angelegt werden, welcher im Generator 6 erzeugt wird. Während der Puls-Plasma-Synthese befindet sich in der Kammer 3 Schutzgas mit entsprechend gewähltem Druck oder es wird ein Vakuum angelegt. Die Pressstempel 4 und 5 werden gegen die Pulvermischung 1 gepresst. Dabei fließt ein elektrischer Strom mit einer zyklisch gepulsten Spannung E durch die Pressstempel 4 und 5. Diese werden zusammen mit der zylindrischen Pressmatritze und der vom Strom durchflossenen Pulvermischung 1 durch den fließenden Strom erhitzt und zur gleichen Zeit durch die äußere Kraft der Presses kompaktiert, bis das Sintern abgeschlossen ist.

#### Beispiele:

##### Beispiel 1: Synthese von Magnesiumdiborid

Magnesiumdiborid wurde aus den Ausgangsmaterialien Magnesiumhydrid ( $\text{MgH}_2$ ) und Bor (B) unter Bildung von Magnesiumdiborid ( $\text{MgB}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) hergestellt. Dazu wurde  $\text{MgH}_2$  in Pulverform und amorphes B-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von  $10\text{ }\mu\text{m}$  in einem molaren Verhältnis von  $\text{MgH}_2:\text{B} = 1:2$  vermischt. Das Pulvergemisch der Ausgangsmaterialien wurde in einem Spark-Plasma-Sintering-System (Dr. Sinter<sup>®</sup>SPS-515S, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Japan) umgesetzt. Das Pulver wurde in einer Kohlenstoffmatritze gepresst und es wurde ein gepulster Gleichstrom angelegt. Neben den Vorteilen des Heiß-Druck-Sinterns ist ein wesentliches Merkmal der Puls-Plasma-Synthese die Erwärmung des Pulvers durch Pulsentladungen zwischen den Pulverteilchen. Als Folge wird die Probe umgesetzt und gleichmäßig und schnell über das gesamte Volumen gesintert.

- 14 -

Das Pulvergemisch wurde von Raumtemperatur auf 750 °C in einer Stunde erwärmt und dann bei dieser Temperatur 30 Minuten unter fortgesetztem Anlegen von Strompulsen behandelt. Die Synthese wurde unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

5

XRD-Muster der hergestellten Pellets zeigten Reflexionen von Magnesiumdiborid. Eine Verunreinigung durch Graphit von der Matritze wurde nicht beobachtet. Es wurde ein Einphasen-Magnesiumdiborid direkt aus einem pulverförmigen Gemisch aus Magnesiumhydrid und elementarem Bor durch Plasma-Puls-Synthese synthetisiert.

10



### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)  
5  $Mg_{1-x}Me_yB_{2-z}Ee_v$ , worin  
Me = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Metallen, insbesondere den Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen, Erdmetallen und Seltenerdmetallen,  
10 Ee = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Nichtmetallen, insbesondere den Nichtmetallen der Gruppen 13, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente,  
x = 0 bis 0,5,  
15 y = 0 bis 1,  
z = 0 bis 1 und  
v = 0 bis 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man Magnesiumhydrid und gegebenenfalls Me-Hydrid oder/und  
20 Me mit Bor und gegebenenfalls mit E umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man  $MgB_2$  durch Umsetzung von  $MgH_2$  und B herstellt.
- 25 3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)  
 $Mg_{1-x}Me_yB_{2-z}Ee_v$ , worin  
Me = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Metallen, insbesondere den Alkalimetallen,  
30 Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen, Erdmetallen und Seltenerdmetallen,

- 16 -

Ee = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Nichtmetallen, insbesondere den Nichtmetallen der Gruppen 13, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente,

5 x = 0 bis 0,5,

y = 0 bis 1,

z = 0 bis 1 und

v = 0 bis 1,

dadurch gekennzeichnet,

10

dass man eine Mg-haltige Verbindung und gegebenenfalls eine Me-haltige Verbindung mit einer B-haltigen mittels Puls-Plasma-Synthese umsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

15

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Ausgangsmaterialien  $MgH_2$  oder/und Mg und gegebenenfalls Me-Hydrid oder/und Me sowie elementares Bor und gegebenenfalls elementares E einsetzt.

20

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als eines der Ausgangsmaterialien  $MgH_2$  einsetzt.

25

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass man die Ausgangsmaterialien in der Stöchiometrie des herzustellenden Produkts einsetzt.

30

- 17 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass an die Ausgangsmaterialien Pulse mit einer Stärke von 1 bis  
2000 A, einer Länge von 1 bis 10 ms und einer Frequenz von 1 bis  
1000 Hz angelegt werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von  $\leq 900$  °C  
durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Umsetzung bei einem Reaktionsdruck von 1 bis 1000 bar  
durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung unter einer Inertgasatmosphäre durchführt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Verbindung der Formel (I) in Pulverform herstellt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein aus einer Verbindung der Formel (I) gebildeter Formkörper  
hergestellt.
13. Verfahren nach Anspruch 11, weiterhin umfassend den Schritt  
Pulververdichtens des erhaltenen Pulvers, um einen Formkörper zu  
bilden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 12 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine Struktur hergestellt wird, die  $\geq 50$  % der theoretischen  
Dichte aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 12 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine poröse Struktur hergestellt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine poröse Struktur mittels einer Puls-Plasma-Synthese bei  
einem Druck von  $\leq 5$  bar erhalten wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die poröse Struktur durch Sintern von  $\text{MeB}_2$ -Pulver erhalten  
wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17,  
weiterhin umfassend den Schritt:  
Infiltrieren der porösen Struktur mit mindestens einem Metall  
oder/und einer Metalllegierung.
19. Verbindung der Formel (I)  
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Me}_y\text{B}_{2-z}\text{Ee}_v$ , worin  
Me = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den  
Metallen, insbesondere den Alkalimetallen,  
Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen, Erdmetallen und  
Seltenerdmetallen,  
Ee = ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den  
Nichtmetallen, insbesondere den Nichtmetallen der

- 19 -

Gruppen 13, 14 und 15 des Periodensystems der Elemente,

x = 0 bis 0,5,

y = 0 Bis 1,

5 z = 0 bis 1 und

v = 0 bis 1

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Sauerstoffgehalt von  $\leq 1$  Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung der Formel (I) aufweist.

10

20. Formkörper umfassend eine Verbindung nach Anspruch 19 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 12 bis 18,

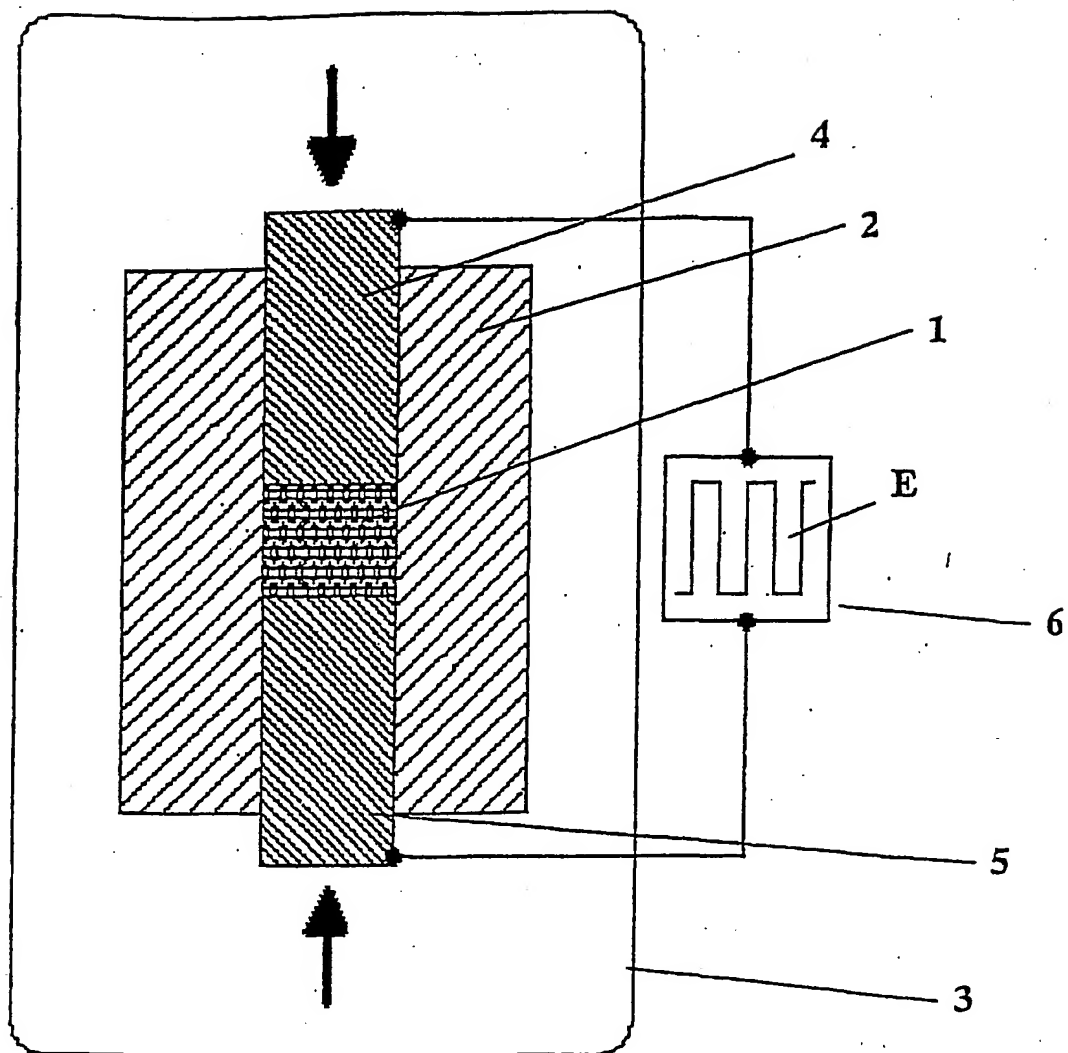
dadurch gekennzeichnet,

dass er bei Temperaturen  $\geq 30$  K supraleitfähige Eigenschaften zeigt.

15

21. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 19 oder eines Formkörpers nach Anspruch 20 als Supraleiter.

Figur 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B35/04 H01L39/12 C04B41/88 C04B35/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | NAGAMATSU J ET AL: "SUPERCONDUCTIVITY AT 39 K IN MAGNESIUM DIBORIDE" NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON, GB, vol. 410, 1 March 2001 (2001-03-01), pages 63-64, XP002948368 ISSN: 0028-0836 cited in the application the whole document | 1-21                  |
| P,A        | CN 1 329 370 A (XIBEI RES INST OF NON FERROUS) 2 January 2002 (2002-01-02) WPI Zusammenfassung   | 1-21                  |
|            | -/--   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the International filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

6 August 2002

Date of mailing of the International search report

21/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rhodes, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03952

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| P,A  | ASWAL D K ET AL: "Synthesis and characterization of MgB2 superconductor"<br>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING,<br>AMSTERDAM, NL,<br>vol. 363, no. 3,<br>15 November 2001 (2001-11-15), pages<br>149-154, XP004311021<br>ISSN: 0921-4534<br>page 150, column 1, paragraph 3<br>---                      | 1-21                  |
| P,A  | KOLESNIKOV N N ET AL: "Synthesis of MgB2<br>from elements"<br>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING,<br>AMSTERDAM, NL,<br>vol. 363, no. 3,<br>15 November 2001 (2001-11-15), pages<br>166-169, XP004311023<br>ISSN: 0921-4534<br>page 166, column 2, paragraph 1<br>page 167, column 1, paragraph 1<br>--- | 1-21                  |
| P,A  | CUNNINGHAM C E ET AL: "Synthesis and<br>processing of MgB2 powders and wires"<br>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING,<br>AMSTERDAM, NL,<br>vol. 353, no. 1-2,<br>1 May 2001 (2001-05-01), pages 5-10,<br>XP004240410<br>ISSN: 0921-4534<br>page 6, column 1, paragraphs 3,4<br>-----                     | 1-21                  |



## INTERNATIONALER RECHTENBERICHT

**Internationales Aktenzeichen**

PCT/EP 02/03952

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B35/04 H01L39/12 C04B41/88 C04B35/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B H01L C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|---|---------------------|
| A          | <p>NAGAMATSU J ET AL: "SUPERCONDUCTIVITY AT 39 K IN MAGNESIUM DIBORIDE"<br/> NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON,<br/> GB,<br/> Bd. 410, 1. März 2001 (2001-03-01), Seiten<br/> 63-64, XP002948368<br/> ISSN: 0028-0836<br/> in der Anmeldung erwähnt<br/> das ganze Dokument</p> <p>---</p> | 1-21                |
| P,A        | <p>CN 1 329 370 A (XIBEI RES INST OF NON<br/> FERROUS) 2. Januar 2002 (2002-01-02)<br/> WPI Zusammenfassung</p> <p>---</p> <p>-/-</p>   | 1-21                |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

**\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche**

6. August 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rhodes, K

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| P,A  | <p>ASWAL D K ET AL: "Synthesis and characterization of MgB2 superconductor"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,<br/>Bd. 363, Nr. 3,<br/>15. November 2001 (2001-11-15), Seiten 149-154, XP004311021<br/>ISSN: 0921-4534<br/>Seite 150, Spalte 1, Absatz 3</p>                  | 1-21               |
| P,A  | <p>KOLESNIKOV N N ET AL: "Synthesis of MgB2 from elements"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,<br/>Bd. 363, Nr. 3,<br/>15. November 2001 (2001-11-15), Seiten 166-169, XP004311023<br/>ISSN: 0921-4534<br/>Seite 166, Spalte 2, Absatz 1<br/>Seite 167, Spalte 1, Absatz 1</p> | 1-21               |
| P,A  | <p>CUNNINGHAM C E ET AL: "Synthesis and processing of MgB2 powders and wires"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,<br/>Bd. 353, Nr. 1-2,<br/>1. Mai 2001 (2001-05-01), Seiten 5-10, XP004240410<br/>ISSN: 0921-4534<br/>Seite 6, Spalte 1, Absätze 3,4</p>                      | 1-21               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03952

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| CN 1329370   | A                             | 02-01-2002                        | KEINE                         |